

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-329359

(43) 公開日 平成5年(1993)12月14日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 13/00	A	6345-4G		
A 6 1 K 7/00	J	9165-4C		
	B	9165-4C		
	N	9165-4C		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平3-89911	(71) 出願人	000001959 株式会社資生堂 東京都中央区銀座7丁目5番5号
(22) 出願日	平成3年(1991)3月28日	(72) 発明者	伊東 弘美 神奈川県横浜市港北区新羽町1050番地 株式会社資生堂研究所内
		(72) 発明者	中村 新 神奈川県横浜市港北区新羽町1050番地 株式会社資生堂研究所内

(54) 【発明の名称】 油中水型乳化組成物

(57) 【要約】

【目的】 乳化組成物が安定でありながら、清涼感、耐水性、撥水性に優れ、べたつきのない油中水型乳化組成物を提供することを目的とする。本発明は、べたかないため海浜等において使用した場合砂が体に着かないことから、特に日焼けあるいは日焼防止などの日光下で使用する組成物として有用である。

【構成】 本発明の油中水型乳化組成物は、水膨潤性粘土鉱物と、第四級アンモニウム塩型カチオン界面活性剤と、ポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサンと、オクタメチルシクロテトラシロキサンを含有する揮発性成分10.0~50.0重量%と、低級アルコール0.1~10重量%とを含有することを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】水膨潤性粘土鉱物と、第四級アンモニウム塩型カチオン界面活性剤と、ポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサンと、オクタメチルシクロテトラシロキサンを含有する揮発性成分10.0～50.0重量%と、低級アルコール0.1～10重量%とを含有してなる油中水型乳化組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は化粧品や医薬品、特に日焼けあるいは日焼け防止など日光下で使用する化粧料として有用な油中水型乳化組成物（以下W/O型エマルジョンと称す）に関し、更に詳しくは乳化組成物が安定でありながら、清涼感に優れ、しかも耐水性、撥水性に優れ、べたつかないため特に海浜等において砂が体に着かないという特徴を持つW/O型エマルジョンに関する。

## 【0002】

【従来の技術】一般に、化粧品や医薬品の系として使用性等の面から乳化系のものが広く汎用されている。乳化系の中では、O/W型のもの、W/O型のもの等が挙げられるが、特に汗や水によって流されないためにはW/O型が好ましい。しかしながら、このW/O型エマルジョンは一般的に、べたつくため使用性が悪く、また清涼感に劣り、これらの欠点を改良しようとするに乳化安定性が悪くなるという欠点がある。乳化安定性、使用性に優れるW/O型エマルジョンを得るために多くの試みがなされており、本出願人らも水膨潤性粘土鉱物や有機シリコーン樹脂を利用した技術を確認している（特開平1-180237）。一方、W/O型エマルジョンに清涼感を与えるためにエタノールを加えることも試みられている（特開昭63-250311）。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特開平1-180237においては、清涼感については未だ満足できるものではなく、また特に海浜等で使用する日焼けあるいは日焼け防止など日光下で使用する外用剤では砂が体に着くという問題があり、使用性面でまだまだ改良する必要があった。また、特開昭63-250311は乳化安定性において十分満足できるものではなかった。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者等はこうした先行技術の欠点を改良すべく鋭意研究を重ねた結果、処方中で水膨潤性粘土鉱物と、第四級アンモニウム塩型カチオン界面活性剤と、ポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサンとから生成する有機変性粘土鉱物を乳化剤として用い、これにさらにオクタメチルシクロテトラシロキサンを含有する揮発性成分10.0～50.0重量%と、低級アルコール0.1～10重量%を組合せたならば、特にサンケア製品に適するW/O型エマルジョンが得られるということを見出し、この知見に基づいて本発明を完成

するに至った。

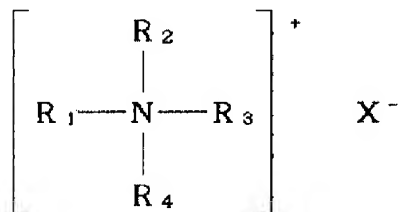
【0005】すなわち本発明は、水膨潤性粘土鉱物と、第四級アンモニウム塩型カチオン界面活性剤と、ポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサンと、オクタメチルシクロテトラシロキサンを含有する揮発性成分10.0～50.0重量%と、低級アルコール0.1～10重量%とを含有してなる油中水型乳化組成物を提供するものである。

【0006】以下本発明の構成について述べる。

【0007】本発明に用いる水膨潤性粘土鉱物は、スメクタイト属に属する層状ケイ酸塩鉱物であり、一般にはモンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、及びヘクトライト等があり、これらは天然又は合成品のいずれであってもよい。市販品では、クニピア、スメクトン（いずれもクニミネ工業）、ビーガム（バンダービルト社）、ラポナイト（ラポルテ社）、フッ素四ケイ素雲母（トビー工業）等がある。本発明の実施にあたっては、これらの水膨潤性粘土鉱物のうちから、一種または二種以上が任意に選択されて、本発明の乳化組成物の全重量に対し通常は0.2～3.0重量%配合される。0.2重量%未満では製品によっては温度安定性が不十分になる場合があり、また3.0重量%を越えて配合されると製品によっては系の粘度が増大し使用性が劣る場合がある。

【0008】本発明に用いる第四級アンモニウム塩型カチオン界面活性剤は下記一般式で表されるものである。

【化1】



（式中、R1は炭素数10～22のアルキル基またはベンジル基、R2はメチル基または炭素数10～22のアルキル基、R3とR4は炭素数1～3のアルキル基またはヒドロキシアルキル基、Xはハロゲン原子またはメチルサルフェート残基を表す。）

【0009】具体的に挙げるならば例えば、ドデシルトリメチルアンモニウムクロリド、ミリスチルトリメチルアンモニウムクロリド、セチルトリメチルアンモニウムクロリド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロリド、アラキルトリメチルアンモニウムクロリド、ベヘニルトリメチルアンモニウムクロリド、ミリスチルジメチルエチルアンモニウムクロリド、セチルジメチルエチルアンモニウムクロリド、ステアリルジメチルエチルアンモニウムクロリド、アラキルジメチルエチルアンモニウムクロリド、ベヘニルジメチルエチルアンモニウムクロリド、ミリスチルジエチルメチルアンモニウムクロリ

3

ド、セチルジエチルメチルアンモニウムクロリド、ステアリルジエチルメチルアンモニウムクロリド、アラキルジエチルメチルアンモニウムクロリド、ベヘニルジエチルメチルアンモニウムクロリド、ペンジルジメチルミリスチルアンモニウムクロリド、ペンジルジメチルセチルアンモニウムクロリド、ペンジルジメチルステアリルアンモニウムクロリド、ペンジルジメチルベヘニルアンモニウムクロリド、ペンジルメチルエチルセチルアンモニウムクロリド、ペンジルメチルエチルステアリルアンモニウムクロリド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロリド、ジベヘニルジヒドロキシエチルアンモニウムクロリド、および相当するブロミド等、さらにジパルミチルプロピルエチルアンモニウムメチルサルフェート等が挙げられる。本発明の実施にあたっては、これらのうち一種または二種以上が任意に選択される。

【0010】本発明のW/O型エマルション中の第四級アンモニウム塩型カチオン界面活性剤の含有量は、水膨

4

潤性粘土鉱物100gに対して40~140 ミリ当量（以下meqと略す。）であることが好ましく、更に好ましくは60~120meqである。又、第四級アンモニウム塩型カチオン界面活性剤と水膨潤性粘土鉱物は、エマルション調製時にそれぞれ油相、水相に別々に添加しても、或は市販品（例えばベントン：ナショナルレッド社製）を含め予め両者を適当な溶媒中で反応させた後、反応物を油相に添加してもよい。

【0011】本発明に用いるポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサンは、下記一般式[A]、[B]、[C]、[D]で表されるポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサンが好ましく、任意の一種又は二種以上が配合され、配合量は水膨潤性粘土鉱物100gに対して75~2,000gが好ましく、更に好ましくは100~1,500gである。

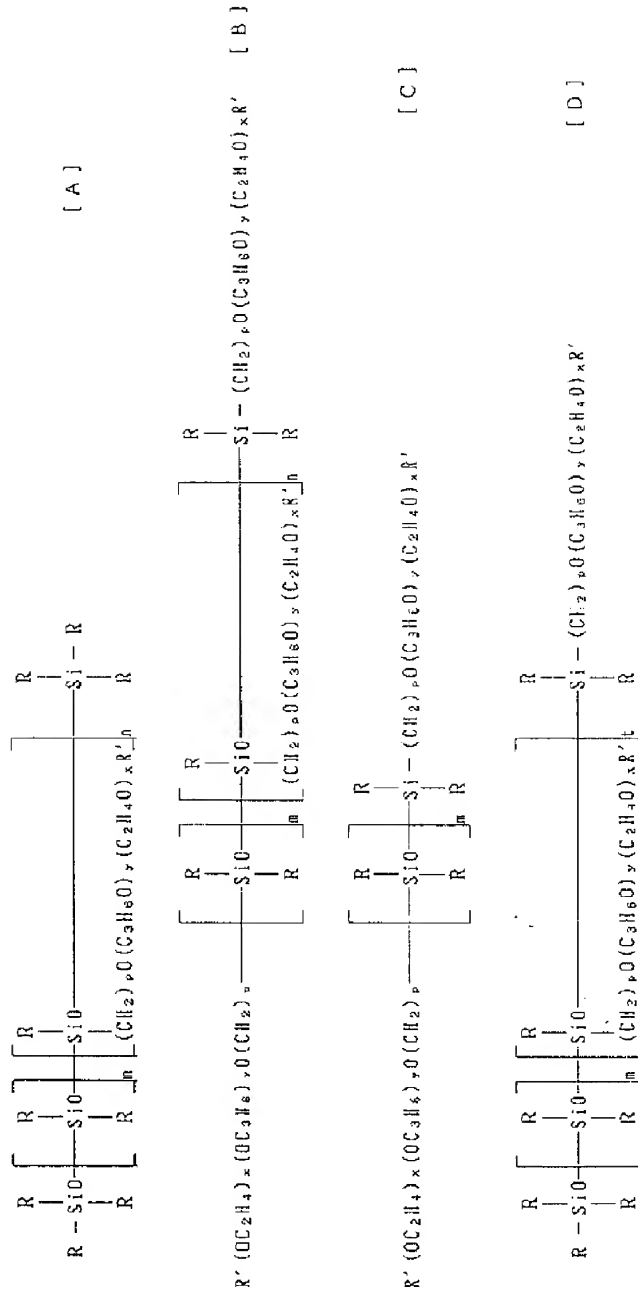
【0012】

【化2】

10

5

6



(式中、Rは炭素数1乃至3のアルキル基、又はフェニル基、R'は水素、又は炭素数1乃至12のアルキル基、pは1乃至5の整数、mは5乃至100の整数、nおよびxは1乃至50の整数、tおよびyは0乃至50の整数である。)

【0013】本発明に用いられる揮発性成分としては、  
 オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシク  
 ロペンタシロキサン等低沸点環状シリコーン油、低沸点  
 鎖状シリコーン油、低沸点イソパラフィン系炭化水素等  
 が挙げられる。これらの中から適宜、一種又は二種以上  
 が選択されるが、使用性の面でオクタメチルシクロテ  
 ラシロキサンは必須である。

【0014】本発明に用いられるオクタメチルシクロテ  
 ラシロキサンを含む揮発性成分の配合量が、W/O型  
 エマルション全量中、10.0~50.0重量%、好ましくは1  
 5.0~40.0重量%でる。10.0重量%未満では、べたつ  
 きがあり、使用性面で好ましくない。

【0015】本発明に用いられる低級アルコールとして  
 は、エタノール、イソプロピルアルコール等が挙げられ  
 る。

【0016】本発明に用いられる低級アルコールの配合  
 量は、W/O型エマルション全量中、0.1~10重量%、  
 好ましくは0.5~8.0重量%である。0.1重量%未満で  
 は、清涼感に劣り、10.0重量%を超えると、乳化安定性  
 が悪くなる。

【0017】本発明のW/O型エマルションには上記し  
 た必須成分の他に、有機シリコーン樹脂や高分子量シリ  
 コーン等を加えると、耐水性や撥水性の面で特に好まし  
 い。有機シリコーン樹脂は、R<sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>単位、R<sub>2</sub>

Si O単位、RSi O<sub>3/2</sub> 単位、Si O<sub>2</sub> 単位のうちの適当な組合せからなり、その割合は平均式R<sub>n</sub> Si O (4-n)/2 (Rは炭素数1~6迄の炭化水素又はフェニル基を表し、nは1.0~1.8迄の値を表す。)を満足するように選ばれ、約1,500~10,000迄の平均分子量を有することが望ましい。高分子量シリコーンは、軟質ゴム状を呈するものであり、ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、末端水酸基含有ジメチルポリシロキサン、末端水酸基含有メチルフェニルポリシロキサン等が挙げられる。

【0018】本発明のW/O型エマルジョンには、上記の油分以外に化粧品、医薬品等で用いられる一般的な油分は全て用いることができ、その範囲も極性油から非極性油まで幅広く用いることができる。油分を例示すれば、流動パラフィン、スクワラン、ワセリン、マイクロクリスタリンワックス等の炭化水素系油分、イソプロピルミリスレート、セチルイソオクタノエート、グリセリルトリオクタノエート等のエステル油、ラノリン、ピースワックス、オリーブ油、ヤシ油、サフラワー油、ヒマシ油、綿実油、ホホバ油、カルナバロウ、マカデミアナツツ油、脂肪酸類、高級アルコール類であり、又消炎剤、ビタミン、ホルモン等の薬剤等であり、これらは本\*

#### 実施例1 サンスクリーンクリーム

(1) 4-tert-ブチル-4'-メトキシジベンゾイルメタン	7.0
(2) オクタメチルシクロテトラシロキサン	20.0
(3) 流動パラフィン	10.0
(4) ポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサン *1	4.0
(5) ジステアerylジメチルアンモニウムクロリド	0.8
(6) ビタミンEアセテート	0.1
(7) エチルパラベン	適量
(8) 香料	適量
(9) イオン交換水	100 になる量
(10) エタノール	1.0
(11) スメクトン	1.2

\*1 : 一般式 [A]、平均分子量が6,000、Rはメチル基、R'が水素、p=3  
y=0、x=28 のものである。

#### 製法

(1)~(8)を70℃に加熱混合溶解し、予め油相を調製しておく。次に(9)~(11)を70℃で分散混合してから油相ヘディスパーで攪拌しながら徐々に加え、十分均一に混合攪拌、冷却して目的のサンスクリーンクリームを得た。

#### 【0023】比較例1

実施例1からエタノールを除いた他は、実施例1と同様にしてサンスクリーンクリームを得た。

#### 【0024】比較例2

実施例1に処方中で有機変性粘土鉱物を形成するポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサン、ジステアerylジメチルアンモニウムクロライド、スメクトンの代りに、ソルビタンセスキオレートを全量置換して得たク

\*発明の効果を損なわない範囲で配合可能である。これら油分の配合量はW/O型エマルジョン中5~90重量%程度であり、10~80重量%が好ましい。

【0019】本発明のW/O型エマルジョンには必要に応じて本発明の効果を損なわない範囲で、油溶性及び水溶性の物質又は分散性物質を配合することができる。例えば、皮膚角質層に存在するNMF (Natural Moisturizing Factor) 中のアミノ酸及びその塩、ムコ多糖類、保湿剤、増粘剤、防腐剤、酸化防止剤、金属イオン封鎖剤、紫外線吸収剤、薬剤、生薬、顔料、分散剤、香料などを配合できる。

#### 【0020】

【発明の効果】本発明のW/O型エマルジョンは、乳化組成物が安定でありながら、清涼感に優れ、しかも耐水性、撥水性に優れ、べたつかないため特に海浜等において砂が体に着かないという特徴を持つものである。

#### 【0021】

【実施例】次に本発明の一層の理解のために、実施例をあげて更に詳細に説明する。本発明はこれによって限定されるものではない。なお、配合量は重量%である。

#### 【0022】

#### リーム。

【0025】表1に実施例1、比較例1、2の乳化安定性、清涼感、耐水性及び砂の着き具合の評価結果を示す。なお、評価試験方法および評価基準は以下のとおりである。

#### 乳化安定性

0℃、RT、50℃1ヶ月放置後の安定性を肉眼で評価した。

○: 全く分離がみられない

△: わずかに分離がみられる

×: 2層分離している

#### 耐水性

エマルジョン塗布後の耐水性を官能で評価した。

○: 非常に良好

△：普通

×：耐水性があまりない

清涼感

エマルジョン塗布時の清涼感を官能で評価した。

○：非常に良好

△：普通

×：清涼感があまりない

砂の着き具合

\*エマルジョン塗布後の砂の着き具合を官能で評価した。

◎：全く砂が着かない

○：砂がほとんど着かない

△：砂が着く

×：砂が良く着く

【0026】

【表1】

\*

	安 定 性			耐水性	清涼感	砂の着き具合
	0℃	RT	50℃			
実施例1	○	○	○	○	○	◎
比較例1	○	○	○	○	×	△
比較例2	×	×	×	△	△	○

表1から明らかなように本発明のW/Oエマルジョン ※での点で比較例よりも優れていた。

は、乳化安定性、清涼感、耐水性及び砂の着き具合の全※ 【0027】

実施例2 乳液

(1) スクワラン 13.0

(2) ワセリン 3.0

(3) ジメチルポリシロキサン(5cs) 30.0

(4) 有機シリコーン樹脂

(平均式(CH<sub>3</sub>)<sub>1.8</sub>SiO<sub>1.1</sub>分子量約5,000) 2.0

(5) ポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサン\*2 2.5

(6) ベヘニルトリメチルアンモニウムクロリド 0.2

(7) エチルパラベン 0.1

(8) 香料 0.02

(9) イオン交換水 39.08

(10) 2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン 0.2

(11) ポリエチレングリコール6000 1.0

(12) ヘチマ抽出液 0.5

(13) ヒアルロン酸ナトリウム 0.1

(14) 1,3-ブチレングリコール 5.0

(15) スメクトン 0.3

(16) エタノール 3.0

\*2：一般式[B]、平均分子量が12,000、Rはメチル基、R'が水素、p=3

y=0、x=32のものである。

製法

【0028】

実施例1に準じて目的の乳液を得た。

実施例3 化粧下地乳液

(1) スクワラン 23.0

(2) ホホバ油 5.0

(3) デカメチルシクロペンタシロキサン 20.0

(4) ジメチルポリシロキサン(5cs) 20.0

(5) 2-エチルヘキシル-p-ジメチルアミノベンゾート 2.0

(6) 有機シリコーン樹脂

(平均式(CH<sub>3</sub>)<sub>0.30</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>0.85</sub>SiO<sub>1.43</sub>、分子量約8,000) 1.0

(7) ポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサン\*3 2.0

(8) 有機変性粘土鉱物(予めスメクトンとジステアリルジメチル

アンモニウムクロリドを65:35の比率で水中で反応させたもの) 1.0

11	12
(9) 香料	適量
(10) イオン交換水	11.9
(11) ポリエチレングリコール20000	1.0
(12) 酸化チタン	1.0
(13) 着色顔料	0.1
(14) ジプロピレングリコール	7.0
(15) エタノール	5.0
*3 : 一般式 [C]、平均分子量が9,000、Rはメチル基、R' が水素、p=3 y=0、x=25 のものである。	

## 製法

10\*【0029】

実施例1に準じて目的の化粧下地乳液を得た。

\*

## 実施例4 サンスクリーンクリーム

(1) 2-エチルヘキシル-p- ジメチルアミノベンゾエート	5.0
(2) 4-tert- プチル-4'-メトキシジベンゾイルメタン	2.0
(3) ジ-P- メトキシケイヒ酸モノエチルヘキサン酸グリセリル	2.0
(4) ワセリン	2.0
(5) 有機シリコーン樹脂 (平均式 (CH <sub>3</sub> ) <sub>1.33</sub> Si O <sub>1.34</sub> 分子量約3,000)	15.0
(6) オクタメチルシクロテトラシロキサン	21.0
(7) ジメチルポリシロキサン (分子量約300,000)	8.0
(8) ポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサン*4	3.5
(9) 2-ヒドロキシ-4- メトキシベンゾフェノン	1.0
(10) ジステアрилジメチルアンモニウムクロリド	1.2
(11) 香料	適量
(12) イオン交換水	17.0
(13) 微粒子酸化チタン (最大粒径0.1 μ以下で平均粒径10~40m μ)	7.0
(14) 着色顔料	0.5
(15) グリセリン	5.0
(16) 1,3-ブチレングリコール	5.0
(17) ビーガム	1.8
(18) アルコール	3.0

\*4 : 一般式 [D]、平均分子量が15,000、Rはメチル基、R' が水素、p=3  
y=0、x=34 のものである。

## 製法

た。

実施例1に準じて目的のサンスクリーンクリームを得

【0030】

## 実施例5 ファンデーション

(1) 流動パラフィン	20.0
(2) ワセリン	2.0
(3) マイクロクリスタリンワックス	1.0
(4) ジ-P- メトキシケイヒ酸 モノエチルヘキサン酸グリセリル	2.0
(5) 4-tert- プチル-4'-メトキシジベンゾイルメタン	1.0
(6) デカメチルシクロペンタシロキサン	20.0
(7) 有機シリコーン樹脂 (平均式 (CH <sub>3</sub> ) <sub>1.23</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>0.18</sub> Si O <sub>1.3</sub> 、分子量約2,000)	8.0
(8) ポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサン (*1のもの1.0、*3のもの0.5)	1.5
(9) ジグリセリルジイソステアレート	0.5
(10) ベントン(親水性粘土鉱物と第四級アンモニウム塩型)	

13

14

カチオン界面活性剤が65:35 の比率で反応しているもの)

2.0

(11)香料

適量

(12)イオン交換水

10.0

(13)グリセリン

3.0

(14)分散剤

適量

(15)酸化チタン

15.0

(16)カオリン

5.0

(17)タルク

3.0

(18)着色顔料

1.0

(19)微粒子酸化チタン

2.0

(最大粒径0.1  $\mu$  以下で平均粒径10~40 $\mu$ )

(20)エタノール

3.0

製法

\*【0031】

実施例1に準じて目的のファンデーションを得た。

\*

実施例6 モイスチャークリーム

(1)スクワラン

2.0

(2)セチルイソオクタノエート

2.0

(3)オクタメチルテトラシロキサン

4.0

(4)有機シリコーン樹脂

(平均式(CH<sub>3</sub>)<sub>1.23</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>0.18</sub>SiO<sub>1.30</sub>、分子量約2,000)

(5)ポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサン

(\*2のもの2.0, \*4のもの1.5)

3.5

(6)ベヘニルジエチルメチルアンモニウムクロリド

0.5

(7)イオン交換水

54.5

(8)グリセリン

15.0

(9)1,3-ブチレングリコール

5.0

(10)グルタミン酸ナトリウム

0.5

(11)クニピア

1.0

(12)エタノール

2.0

製法

30 実施例2~6は、乳化安定性、清涼感、耐水性及び砂の着き具合の全ての点で優れていた。

実施例1に準じて目的のモイスチャークリームを得た。

\*